

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 23 SEP. 2004

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read "M. Planche", is written over a horizontal line.

Martine PLANCHE



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 250899

<b>RENSEIGNEMENTS GÉNÉRAUX</b> DATE <b>03 SEPT 2003</b> LIEU <b>69 INPI LYON</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>23 SEP. 2003</b> Vos références pour ce dossier (facultatif) R 03125		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Jean-Pierre ESSON RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle Centre de Recherche de Lyon BP 62 69192 SAINT-FONS cédex	
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) STRUCTURE COMPOSITE			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA INDUSTRIAL YARNS AG	
Prénoms			
Forme juridique		AG	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Gerliswilstrasse 17	
	Code postal et ville	6021	EMMENBRUCKE
Pays		SUISSE	
Nationalité		SUISSE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES COPIES DATE <b>23 SEPT 2003</b> LIEU <b>69 INPI LYON</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0311114</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		R 03125
<b>6 MANDATAIRE</b>		
Nom		ESSON
Prénom		Jean-Pierre
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		pouvoir en date du 4 septembre 2002 (copie PJ)
Adresse	Rue	Direction de la propriété Industrielle Centre de Recherches de Lyon BP 62
	Code postal et ville	69192 SAINT-FONS CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		04 72 89 69 52
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		04 72 89 69 68
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		
<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i> :		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		

DB 540 W / 260899

## STRUCTURE COMPOSITE

La présente invention concerne une structure composite, notamment une structure sandwich comprenant une couche C1 structurelle, une couche C2 d'allègement et éventuellement de renfort, en mousse rigide ou semi-rigide, et éventuellement une couche structurelle C3. L'invention concerne plus particulièrement une structure composite comprenant une couche C2 en mousse à base de polyamide, un procédé de fabrication et une utilisation de cette structure.

Les structures composites, notamment les structures sandwich sont employées dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique, l'automobile, l'industrie des sports et loisirs. Ces structures sont utilisées pour réaliser des articles de sport tels que des skis ou bien pour réaliser des surfaces diverses telles que des planchers spéciaux, des cloisons, des carrosseries de véhicules, des panneaux publicitaires etc. Les structures composites peuvent également être employées pour la fabrication de couvertures de vérandas, de terrasses, de toitures, de balcons, de galeries, de murs (bardage) etc. Dans l'aéronautique ces structures sont utilisées notamment au niveau des carénages (fuselage, aile, empennage). Dans l'automobile, elles sont utilisées par exemple au niveau des planchers, des supports tels que les tablettes arrière etc.

Des structures composites performantes sont recherchées pour ces diverses applications. On cherche à obtenir des structures composites présentant de bonnes propriétés notamment de rigidité, de légèreté, de recyclabilité.

Il est connu de fabriquer des structures composites avec une couche d'allègement interne présentant une structure nid d'abeille. Une structure en nid d'abeille présentant des cellules de forme hexagonale est par exemple connue. Cette structure présente notamment les inconvénients suivants : le coût de fabrication de cette structure complexe est important ; de plus, des phénomènes indésirables dus à la nature même de cette structure peuvent être observés, notamment des phénomènes de remplissage d'alvéoles en cas d'infiltrations d'eau, et le phénomène « effet télégraphe ».

Des structures composites avec une couche d'allègement interne en mousse polyuréthane sont également connus. Cependant les mousses polyuréthane rigides ont tendance à s'effriter ; de plus elles présentent une faible résistance aux chocs et à la fatigue. Leur température de mise en œuvre est également limitée.

La présente invention propose donc une structure composite ne présentant pas ces inconvénients, et présentant notamment de bonnes propriétés de rigidité, de légèreté, de recyclabilité.

La présente invention concerne donc une structure composite, notamment une structure sandwich, comprenant au moins :

- une couche C1 structurelle
- une couche C2 d'allègement et éventuellement de renfort, en mousse rigide ou semi-rigide
- éventuellement une couche C3 structurelle

5 la mousse étant une mousse à base de polyamide

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la structure composite est une structure sandwich comprenant deux couches externes structurelles C1 et C3, et une couche interne d'allègement C2.

10 La couche structurelle de la structure composite se présente de préférence sous forme de plaque ou de feuille. Une plaque peut être formée de plusieurs feuilles présentant des orientations différentes les unes par rapport aux autres afin d'obtenir une plaque présentant de bonnes propriétés mécaniques. Les plaques ou feuilles peuvent avoir des dimensions variables. A titre d'exemple on peut citer comme dimensions de plaques pouvant convenir dans le cadre de l'invention, une plaque d'une longueur de 2.5  
15 m et d'une largeur de 1 m.

La couche structurelle peut être en métal tel que l'aluminium, en un alliage métallique tel qu'un acier etc. Les plaques peuvent être laquées ou recouvertes par tout revêtement convenable.

20 L'épaisseur de la couche structurelle de la structure composite de l'invention est avantageusement comprise entre 0.2 et 3 mm.

La couche externe de la structure composite de l'invention peut comprendre plusieurs couches.

De préférence l'épaisseur globale de la structure composite de l'invention est comprise entre 3 et 50 mm.

25 La densité de la mousse de la structure de l'invention est de préférence inférieure à  $300 \text{ kg/m}^3$ , de préférence comprise entre 30 et  $200 \text{ kg/m}^3$ . Moins la mousse est dense, plus la structure composite sera légère, ce qui présente de nombreux avantages.

30 Le module de Young ou module de compression de la mousse de la structure composite de l'invention est de préférence supérieure ou égale à 30 MPa. Ce module est mesuré selon une méthode décrite ci-dessous dans la partie expérimentale. La méthode

Le polyamide de l'invention est un polyamide du type de ceux obtenus par polycondensation à partir de diacides carboxyliques et de diamines, ou du type de ceux obtenus par polycondensation de lactames et/ou aminoacides. Le polyamide de l'invention peut être un mélange de polyamides de différents types et/ou du même type, et/ou des copolymères obtenus à partir de différents monomères correspondant au même type et/ou à des types différents de polyamide.

Le polyamide est avantageusement choisi dans le groupe comprenant le PA 4.6, PA 6, PA 6.6, PA 6.9, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.36, PA 11, PA 12 ou un polyamide ou copolyamide semi-aromatique semicristallin choisi dans le groupe comprenant les polyphthalamides, et les mélanges de ces polymères et de leurs copolymères.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le polyamide est choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 6,6, leurs mélanges et copolymères.

La mousse de polyamide rigide ou semi-rigide de l'invention peut être obtenue selon toute méthode connue de l'homme du métier.

Elle peut être obtenue par injection de gaz sous pression dans le polyamide à l'état fondu.

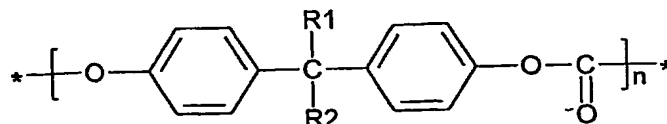
La mousse peut également être obtenue par incorporation de porophores -charges instables thermiquement- dans le polyamide à l'état fondu, qui libèrent un gaz lors de leur décomposition.

Il est aussi possible d'obtenir la mousse de polyamide de l'invention par introduction dans le polyamide à l'état fondu de composés qui se dissolvent dans le fondu, la mousse étant obtenue par volatilisation de ces composés.

La mousse peut aussi être obtenue à l'aide d'une réaction chimique dégageant du gaz, comme du dioxyde de carbone, par exemple en mettant en présence des isocyanates et des lactames ainsi que des bases pour activer la polymérisation anionique.

La mousse polyamide de l'invention est de préférence obtenue à partir d'un mélange de polyamide et de polycarbonate. La mousse est obtenue par voie chimique, c'est-à-dire notamment par réaction chimique entre du polyamide et du polycarbonate.

Le polycarbonate du mélange est avantageusement un polycarbonate comprenant des noyaux aromatiques de formule :



dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, identiques ou différents, sont des atomes d'hydrogène, d'halogène ou des radicaux alkyles ou haloalkyles comprenant entre 1 et 5 atomes de

carbone, chaque noyau aromatique pouvant être substitué par des radicaux alkyles ou haloalkyles comprenant entre 1 et 5 atomes de carbone.

n est un nombre entier compris entre 20 et 300

5 Le poids moléculaire du polycarbonate de l'invention est de préférence compris entre 5000 et 80000.

De manière avantageuse, le mélange comprend 0.5 à 20% en poids de polycarbonate par rapport au polyamide, de préférence 5 à 15% en poids.

10 La mélange de polyamide et de polycarbonate de l'invention peut également comprendre, outre un polyamide et un polycarbonate, des agents porogènes qui permettront d'amplifier le phénomène de moussage lors de la préparation de la mousse à partir du mélange. De tels agents porogènes sont connus de l'homme du métier.

Le mélange peut également comprendre d'autres additifs utiles pour la préparation ultérieure de la mousse, tels que des surfactants, des nucléants comme le talc, des plastifiants etc. Ces additifs sont connus de l'homme du métier.

15 Le mélange peut également comprendre des charges de renfort telles que des fibres de verre ou du carbonate, des matifiants tels que le dioxyde de titane ou le sulfure de zinc, des pigments, des colorants, des stabilisants chaleur ou lumière, des agents bioactifs, des agents antisalissure, des agents antistatiques, des ignifugeants, des charges de haute ou faible densité etc. Cette liste n'a aucun caractère exhaustif.

20 Le mélange de polyamide et de polycarbonate est réalisé selon toute méthode connue de l'homme du métier pour réaliser un mélange, par exemple par mélange intime de poudres de polyamide et de polycarbonate, ou par mélange de granulés de polyamide et de polycarbonate. Le mélange peut être réalisé à l'état fondu, par exemple dans un dispositif d'extrusion.

25 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la mousse est obtenue par chauffage du mélange de polyamide et de polycarbonate.

La température atteinte par chauffage doit être suffisante pour qu'il y ait notamment réaction entre le polyamide et le polycarbonate, ainsi qu'un dégagement gazeux qui conduit à la formation de mousse.

30 La température atteinte par chauffage est de préférence supérieure ou égale à la température de fusion du polyamide.

d'extrusion, la plaque peut être mise en forme à l'aide d'un conformateur en sortie de filière.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la couche structurale peut comprendre une matrice polymère thermoplastique ou thermodurcissable, généralement renforcée avec des fibres de renfort, telles que des fibres de verre, de carbone, d'aramide, de polyimide, de quartz, de sisal, de chanvre, de lin. Avantageusement la matrice est un polymère thermoplastique.

De préférence la matrice est un polymère thermoplastique comprenant un polyamide ou copolyamide aliphatique et/ou semicristallin, de préférence choisi dans le groupe comprenant le PA 4.6, PA 6, PA 6.6, PA 6.9, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.36, PA 11, PA 12 ou un polyamide ou copolyamide semi-aromatique semicristallin choisi dans le groupe comprenant les polyphthalamides, et les mélanges de ces polymères et de leurs copolymères.

Ainsi selon ce mode de réalisation, la couche structurale et la couche d'allègement de la structure composite de l'invention sont en polyamide, ce qui présente un avantage notamment pour le recyclage de ce type de structure.

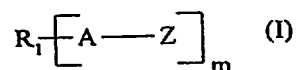
Selon un mode de réalisation préférentiel de la structure de l'invention, la matrice de la couche structurale comprend un polyamide à structure étoile comportant :

- ♦ des chaînes macromoléculaires étoiles comprenant un ou plusieurs cœurs et au moins trois branches ou trois segments polyamides liés à un cœur,
- ♦ le cas échéant des chaînes macromoléculaires polyamides linéaires,

Le polymère à structure étoile est un polymère comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles, et le cas échéant des chaînes macromoléculaires linéaires. Les polymères comprenant de telles chaînes macromoléculaires étoiles sont par exemple décrits dans les documents FR 2 743 077, FR 2 779 730, EP 0 682 057 et EP 0 832 149. Ces composés sont connus pour présenter une fluidité améliorée par rapport à des polyamides linéaires.

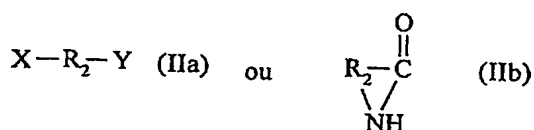
Avantageusement, le polyamide à structure étoile est du type des polyamides obtenus par copolymérisation d'un mélange de monomères comprenant au moins :

- a) des monomères de formule générale (I) suivante :

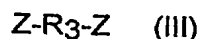


- b) des monomères de formules générales (IIa) et (IIb) suivantes :





c) éventuellement des monomères de formule générale (III) suivante :



dans lesquelles :

- R<sub>1</sub> est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes,

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,

- Z représente une fonction amine primaire ou une fonction acide carboxylique,

- Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique

ou

- Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire,

- R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> identiques ou différents représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques substitués ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone et pouvant comprendre des hétéroatomes,

- m représente un nombre entier compris entre 3 et 8.

De préférence, le composé de formule (I) est choisi parmi la 2,2,6,6-tétra-(β-carboxyéthyl)-cyclohexanone, l'acide trimésique, la 2,4,6-tri-(acide aminocaproïque)-1,3,5-triazine et la 4-aminoéthyle-1,8-octanediamine.

L'invention concerne également un procédé de préparation de la structure composite décrite ci-dessus. Le procédé comprend une étape d'assemblage d'au moins les éléments suivants :

- (C1') : une couche structurale ou un précurseur de cette couche.

- (C2') : une couche d'adhésion ou un précurseur de cette couche.

une mousse sous certaines conditions de température et/ou de pression. En général la composition polyamide expansible comprend un polyamide et un agent d'expansion.

5 L'agent d'expansion peut être un gaz pouvant se disperser ou se dissoudre dans le polyamide à l'état fondu. Tout gaz connu de l'homme du métier pouvant se disperser ou se dissoudre dans le polyamide peut être utilisé. Le gaz est de préférence inerte. On peut citer comme exemple de gaz convenable dans le cadre de l'invention l'azote, le dioxyde de carbone, le butane etc.

10 L'agent d'expansion peut aussi être un agent porogène. Tout agent porogène connu de l'homme du métier peut être utilisé. Il est introduit dans le polyamide selon une méthode connue de l'homme du métier. On peut citer comme exemple d'agent porogène le diazocarbonamide.

15 L'agent d'expansion peut également être un composé volatile pouvant se dissoudre dans le polyamide à l'état fondu. Tout composé volatile connu de l'homme du métier pouvant se dissoudre dans le polyamide peut être utilisé. On peut citer comme exemple de composé volatile convenable dans le cadre de l'invention le butanol.

L'agent d'expansion peut enfin être un composé chimique pouvant réagir chimiquement avec le polyamide par chauffage. Un gaz est généralement généré lors de cette réaction, gaz qui est à l'origine de l'expansion du mélange. L'agent d'expansion peut par exemple être un polycarbonate.

20 La composition polyamide expansible peut se présenter sous forme de poudre, de pièce (plaque) obtenue par exemple par injection contrôlée de manière à éviter la formation de mousse, de mélange à l'état fondu etc..

25 Le précurseur de la couche structurelle peut être un article comprenant des fibres de renfort. L'article peut être sous forme de fils continus ou coupés, de rubans, de mats, de tressés, de tissus, de tricotés, de nappes, de multiaxiaux, de non-tissés et/ou de formes complexes comprenant plusieurs des formes précitées.

30 En plus des fibres de renfort, le précurseur de la couche structurelle comprend de préférence une matrice polymérique, par exemple sous forme de poudre, de film etc. Le précurseur de la couche structurelle peut être un article pré-imprégné, c'est-à-dire un tissu imprégné d'une résine, la résine comprenant un agent de durcissement en vue d'un durcissement ultérieur par chauffage.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le précurseur de la couche structurelle est un article comprenant des fils et/ou fibres de renfort et des fils et/ou fibres de matrice polymérique.

35 Tout ce qui a été décrit précédemment concernant la matrice polymérique de la structure composite de l'invention s'applique ici pour le précurseur, notamment tout ce qui concerne la nature de la matrice.

Par fil, on entend un monofilament, un fil multifilamentaire continu, un filé de fibres, obtenu à partir d'un unique type de fibres ou de plusieurs types de fibres en mélange intime. Le fil continu peut être également obtenu par assemblage de plusieurs fils multifilamentaires.

5 Par fibre, on entend un filament ou un ensemble de filaments coupés, craqués ou convertis.

L'article comprenant des fils et/ou fibres de renfort et des fils et/ou fibres de matrice polymérique, peut être sous forme de fils continus ou coupés, de rubans, de mats, de tressés, de tissus, de tricotés, de nappes, de multiaxiaux, de non-tissés et/ou de formes  
10 complexes comprenant plusieurs des formes précitées.

Toute méthode d'assemblage de différentes couches peut être utilisée dans le cadre du procédé de l'invention.

Les différents éléments (C1'), (C2'), et éventuellement (C3') peuvent être  
15 assemblés simultanément ou successivement, par exemple par collage. Le collage est réalisé selon toute méthode connue de l'homme du métier pour assembler des éléments d'une structure composite à plusieurs couches. Par exemple on peut encoller les différents éléments avec un film d'adhésif compatible avec le matériau des éléments.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, l'assemblage est réalisé par thermoformage ou calandrage des différents éléments (C1'), (C2') et  
20 éventuellement (C3') décrits ci-dessus. Les différents éléments sont thermoformés ou calandrés simultanément ou successivement. Par exemple on peut thermoformer ou calandrer simultanément l'ensemble couche (C1'), couche (C3') et éventuellement couche (C2'). On peut également thermoformer ou calandrer l'ensemble couche (C1') et couche (C2'), puis thermoformer ou calandrer la couche (C3') et l'ensemble couche (C1')  
25 et couche (C2').

Cette étape peut être réalisée par chauffage, puis presse à froid des divers éléments (emboutissage).

Généralement cette étape est réalisée à chaud et sous pression.

De façon générale, les procédés de thermoformage utilisés mettent en œuvre des  
30 basses pressions (inférieures à 20 bars et éventuellement sous vide), des températures

précurseur comprend un article comprenant des fibres de renfort et une matrice polymérique.

La température de fusion relativement élevée du polyamide de la mousse permet la mise en œuvre de températures élevées lors de la préparation des structures composites, ce qui n'est pas possible avec les mousses connues. En effet la mousse polyamide fond à une température plus élevée que les mousses de l'art antérieur telles que les mousses polyuréthane.

La température lors du thermoformage ou du calandrage est de préférence supérieure ou égale à la température de fusion de la matrice polymère thermoplastique de la couche structurelle, lorsque celle-ci comprend une matrice polymère thermoplastique.

Lorsque la couche structurelle de la structure composite est une plaque ou une feuille comprenant une matrice polymère thermoplastique, l'assemblage de la mousse à la couche structurelle peut être réalisé grâce à la fusion de la matrice lors du thermoformage ou du calandrage, qui s'insère dans les pores de surface de la mousse, et qui joue alors le rôle d'un adhésif en se solidifiant. De plus, si la température de thermoformage ou de calandrage est plus ou moins égale à la température du polyamide de la mousse, une fusion partielle de la mousse au niveau du point de contact de la mousse et de la couche structurelle peut se produire, et cette partie de mousse fondue peut également jouer un rôle d'adhésif, en se solidifiant.

L'invention concerne également l'utilisation de la structure composite décrite ci-dessus pour la réalisation de pièces d'automobile ou d'avion ou pour la réalisation d'articles de sport tels que des skis ou pour la réalisation de panneaux dans le bâtiment

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

#### Test de mesure du module de Young de la mousse

Le test est réalisé sur un échantillon de mousse de 20 mm de diamètre et de 25 mm d'épaisseur, à l'aide d'un appareil INSTRON 1185, dans des conditions de température de 23°C et de taux d'humidité relative de 50%.

Le module de Young est déterminé à partir de la courbe force-déplacement, enregistrée à l'aide de l'appareil, fonctionnant à une vitesse de déplacement est de 20mm/min.

#### Test de mesure de la densité de la mousse

La densité est mesurée sur des échantillons usinés aux dimensions 100x100x15 mm. Ces éprouvettes sont ensuite pesées avec une balance de précision, selon la norme ASTM D 3748-98

5

## EXEMPLES

### Exemple 1 : Préparation d'une couche C2 en mousse polyamide

- 10 Des granulés de PA66 commercialisés par la société Rhodia Engineering Plastics sous la référence A 216 Naturel ® (90% p/p) sont mélangés avec des granulés de polycarbonate commercialisés par la société Bayer sous la référence Makrolon 2205® (10% p/p). Le mélange est mis en étuve une nuit sous vide partiel et balayage d'azote. Ce mélange est utilisé pour alimenter une extrudeuse bi-vis équipée d'une filière à lèvre.
- 15 Le profil de température de la bi-vis est le suivant : (en °C) 270-280-280-280-280-280. La vitesse de rotation de la bi-vis est réglée à 250 tour.min<sup>-1</sup>. L'extrudat est mis en forme dans un conformateur et refroidi sur un banc de transport avant d'être scié et mis en forme sous forme de plaque, par exemple de 10 cm de large et de 1cm d'épaisseur. Le débit d'alimentation de l'extrudeuse est de 15kg/h. Ces plaques sont de densité moyenne
- 20 0.15. Le module de Young de ces plaques est de 43.3 MPa. La figure 1 représente la courbe contrainte / déformation de la mousse polyamide de l'exemple 1 (A) , et celle de la mousse polyméthacrylimide PMI (B) commercialisée par la société Degussa sous la référence Rohacell 71 IG® (module de young : 57.9 MPa, densité d=0.08), à titre comparatif. Contrairement à la mousse polyamide, la mousse polyméthacrylimide PMI
- 25 casse au-delà de 27% de déformation.

### Exemple 2 et 3 : Préparation d'une couche structurelle : plaque semi-finie de polyamide 6 étoile et de fils de renfort

30 Matrice utilisée : polyamide 6 étoile, obtenu par copolymérisation à partir de caprolactame en présence 0,5% en moles de 2,2,6,6-tétra( - carbocyclohexyl)cyclohexanone, tel que décrit dans la littérature (voir par exemple : [http://www.patentstorm.us/patents/6700000/figures/1](#)).

15-20 cN/Tex. Un tel multifilament est assemblé, lors d'une opération de tissage multiaxial, avec un fil de renfort continu de carbone hautes performances, comprenant 12.000 filaments (exemple 2), ou avec un fil de renfort de verre, présentant un titre de 600 Tex (exemple 3). Afin de valider la haute fluidité de la matrice à l'état fondu, des  
5 tissus multiaxiaux sont réalisés à partir de couches élémentaires, définies comme suit:

### Couche élémentaire

- 10 Pli n°1 : fil de renfort – orientation : - 45°  
Pli n°2 : fil de renfort – orientation : +45°  
Pli n°3 : fil Polyamide 6 Etoile (matrice) – orientation : 90°

Un composite stratifié est ensuite réalisé en plaçant plusieurs couches élémentaires (entre 2 et 10) du tissu obtenu dans un moule présentant une forme de  
15 plaque, sous une presse à plateaux chauffants, pendant une durée de 1 à 3 minutes, sous une pression comprise entre 1 et 20 Bars et une température supérieure à la température de fusion du Polyamide 6 étoile (230-260°C). Après refroidissement jusqu'à une température de 50-60°C, le composite est démoulé. Le taux massique de renfort est alors compris entre 60-70%.

20

#### Exemple 4 : Préparation d'une structure composite sandwich avec deux couches externes structurelles C1 et C3, et une couche interne d'allègement C2.

25 Deux composites stratifiés selon l'exemple 2 (couches C1 et C3) sont placés de part et d'autre d'une couche C2 de mousse préparée selon l'exemple 1. L'ensemble est placé entre les plateaux d'une presse à plateaux chauffants de dimensions 270mm x 270mm à 240°C pendant 10 minutes sous 15 bars, puis refroidi sous pression à 130°C et  
30 démoulé. On obtient une structure sandwich avec une très bonne intégrité de la mousse et une bonne cohésion des couches entre elles.

#### Exemple 5 : Préparation d'une structure composite sandwich avec deux couches externes stucturelles C1 et C3, et une couche interne d'allègement C2.

35

Deux composites stratifiés selon l'exemple 3 (couches C1 et C3) sont placés de part et d'autre d'une couche C2 de mousse préparée selon l'exemple 1. L'ensemble est placé entre les plateaux d'une presse à plateaux chauffants de dimensions 270mm x 270mm à 240°C pendant 10 minutes sous 15 bars, puis refroidi sous pression à 130°C et

démoulé. On obtient une structure sandwich avec une très bonne intégrité de la mousse et une bonne cohésion des couches entre elles.

5 Exemple 6 : Préparation d'une structure composite sandwich avec deux couches externes structurelles C1 et C3, et une couche interne d'allègement C2.

10 Deux plaques d'aluminium, de dimension 270 x 270 mm et d'épaisseur 1 mm, et dont la couche protectrice a été éliminée (couches C1 et C3), sont placées de part et d'autre d'une couche C2 de mousse préparée selon l'exemple 1. L'ensemble est placé entre les plateaux d'une presse à plateaux chauffants de dimensions 270mm x 270mm à 240°C pendant 10 minutes sous 15 bars, puis refroidi sous pression à 130°C et démoulé. On obtient une structure sandwich avec une très bonne intégrité de la mousse et une bonne cohésion des couches entre elles.

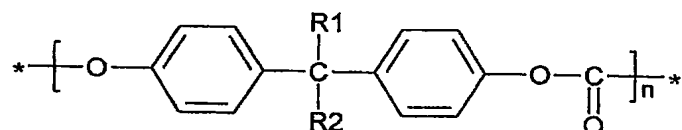
**REVENDEICATIONS**

1. Structure composite comprenant au moins :
  - une couche C1 structurelle
  - une couche C2 d'allègement en mousse rigide ou semi-rigide
  - éventuellement une couche C3 structurellecaractérisée en ce que la mousse est une mousse à base de polyamide
2. Structure composite selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une structure sandwich comprenant deux couches structurelles externes C1 et C3, et une couche d'allègement interne C2
3. Structure composite selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'au moins une couche structurelle est une plaque ou une feuille.
4. Structure composite selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'au moins une couche structurelle est une plaque ou une feuille de métal ou d'un alliage métallique tel qu'un acier
5. Structure composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'épaisseur de la couche structurelle est comprise entre 0.2 et 3 mm
6. Structure composite selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle présente une épaisseur comprise entre 3 et 50 mm
7. Structure composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la densité de la mousse est inférieure à  $300 \text{ kg/m}^3$ , de préférence comprise entre 30 et  $200 \text{ kg/m}^3$
8. Structure composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le module de Young (module de compression) de la mousse est supérieur ou égal à 30 MPa
9. Structure composite l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la mousse de polyamide est obtenue par injection de gaz dans le polyamide et/ou incorporation de composés volatiles, d'agents porophores et/ou d'un composé pouvant réagir avec le polyamide pour former du gaz, dans le polyamide



10. Structure composite selon la revendication 9, caractérisée en ce que la mousse est obtenue à partir d'un mélange de polyamide et de polycarbonate

5 11. Structure composite selon la revendication 10, caractérisée en ce que le polycarbonate est un polycarbonate comprenant des noyaux aromatiques de formule :



dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, identiques ou différents, sont des atomes d'hydrogène, d'halogène ou des radicaux alkyles ou haloalkyles comprenant entre 1 et 5 atomes de carbone, chaque noyau aromatique pouvant être substitué par des radicaux alkyles ou haloalkyles comprenant entre 1 et 5 atomes de carbone.

n est un nombre entier compris entre 40 et 300

12. Structure composite selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que le poids moléculaire du polycarbonate est compris entre 10000 et 40000

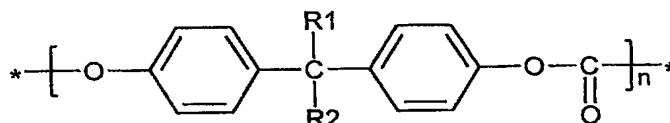
13. Structure composite selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisée en ce que le mélange comprend 0.5 à 20% en poids de polycarbonate par rapport au polyamide, de préférence 5 à 15% en poids

14. Structure composite selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisée en ce que la mousse est obtenue par chauffage du mélange de polyamide et de polycarbonate à une température supérieure ou égale à la température de fusion du polyamide

15. Structure composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'au moins une couche structurée est une plaque ou une feuille comprenant une matrice polymère thermoplastique ou thermosensible

10. Structure composite selon la revendication 9, caractérisée en ce que la mousse est obtenue à partir d'un mélange de polyamide et de polycarbonate

5 11. Structure composite selon la revendication 10, caractérisée en ce que le polycarbonate est un polycarbonate comprenant des noyaux aromatiques de formule :



dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, identiques ou différents, sont des atomes d'hydrogène, d'halogène ou des radicaux alkyles ou haloalkyles comprenant entre 1 et 5 atomes de carbone, chaque noyau aromatique pouvant être substitué par des radicaux alkyles ou haloalkyles comprenant entre 1 et 5 atomes de carbone.

n est un nombre entier compris entre 20 et 300.

12. Structure composite selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que le poids moléculaire du polycarbonate est compris entre 5000 et 80000.

13. Structure composite selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisée en ce que le mélange comprend 0.5 à 20% en poids de polycarbonate par rapport au polyamide, de préférence 5 à 15% en poids

14. Structure composite selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisée en ce que la mousse est obtenue par chauffage du mélange de polyamide et de polycarbonate à une température supérieure ou égale à la température de fusion du polyamide

15. Structure composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'au moins une couche structurale est une plaque ou une feuille comprenant une matrice polymère thermoplastique ou thermodurcissable

16. Structure composite selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'au moins une couche structurale est une plaque ou une feuille comprenant une matrice polymère thermoplastique ou thermodurcissable et des fibres de renfort, telles que des fibres de verre, de carbone, d'aramide, de polyimide, de quartz, de sisal, de chanvre, de lin.

17. Structure composite selon la revendication 15 ou 16, caractérisée en ce que la matrice comprend un polyamide à structure étoile comportant :

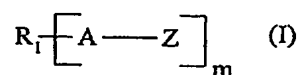
5

- ♦ des chaînes macromoléculaires étoiles comprenant un ou plusieurs cœurs et au moins trois branches ou trois segments polyamides liés à un cœur,
- ♦ le cas échéant des chaînes macromoléculaires polyamides linéaires,

18. Structure composite selon la revendication 17, caractérisée en ce que le polyamide à structure étoile est du type des polyamides obtenus par copolymérisation d'un mélange de monomères comprenant au moins :

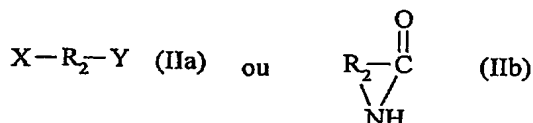
10

a) des monomères de formule générale (I) suivante :



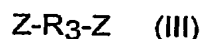
b) des monomères de formules générales (IIa) et (IIb) suivantes :

15



c) éventuellement des monomères de formule générale (III) suivante :

20



dans lesquelles :

25

- R<sub>1</sub> est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- Z représente une fonction amine primaire ou une fonction acide-carboxylique

- R2, R3 identiques ou différents représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques substitués ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- m représente un nombre entier compris entre 3 et 8.

5

19. Procédé de préparation de la structure composite selon l'une des revendications 1 à 18 comprenant une étape d'assemblage d'au moins les éléments suivants :

- (C1') : une couche structurelle ou un précurseur de cette couche
- (C2') une couche d'allègement en mousse à base de polyamide ou un
- 10       précurseur de cette mousse
- éventuellement (C3') : une couche structurelle ou un précurseur de cette couche

15

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le précurseur de la mousse est une poudre ou une pièce comprenant une composition polyamide expansible comprenant du polyamide et un agent d'expansion

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'agent d'expansion est un polycarbonate

20

22. Procédé selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisé en ce que le précurseur d'au moins une couche structurelle est un article comprenant des fibres de renfort

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le précurseur d'au moins une couche structurelle comprend :

25

- un article comprenant des fibres de renfort
- une matrice polymérique

24. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le précurseur d'au moins une couche structurelle est un article comprenant des fils et/ou fibres de renfort et des

30

fils et/ou fibres de matrice polymérique

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que l'article est sous forme de fils continus ou coupés, de rubans, de mats, de tressés, de tissus, de tricots, de nappes, de multiaxiaux, de non-tissés et/ou de formes complexes comprenant

35

plusieurs des formes précitées

26. Procédé selon l'une des revendications 19 à 25, caractérisé en ce que l'assemblage est réalisé par thermoformage ou calandrage des différents éléments (C1'), (C2') et éventuellement (C3'), les différents éléments étant thermoformés ou calandrés simultanément ou successivement

5

27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que la matrice polymérique thermoplastique du précurseur d'au moins une couche structurelle est une matrice thermoplastique et en ce que la température lors du thermoformage ou du calandrage est supérieure ou égale à la température de fusion de la matrice thermoplastique

10

28. Utilisation de la structure composite selon l'une des revendications 1 à 18 pour la réalisation de pièces d'automobile ou d'avion ou pour la réalisation d'articles de sport tels que des skis ou pour la réalisation de panneaux dans le bâtiment

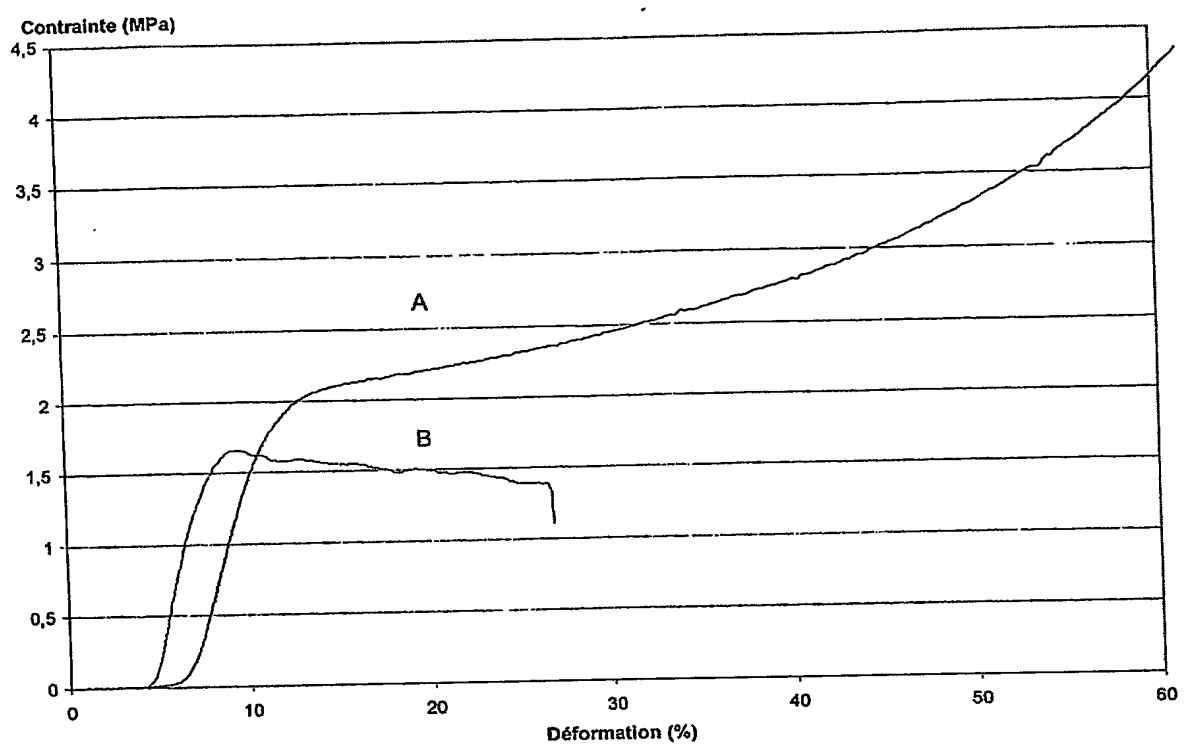


Figure 1

PCT/FR2004/002357



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**